

3. Experimenteller Teil

3.1. Der Plasma Reaktor

Die Plasmapolymersation wurde in einer vom Labor VIII.23 (BAM) selbstkonstruierten, zylindrischen Plasmakammer durchgeführt. Der Plasmareaktor ist über eine Schleuse mit der XPS-Analysenkammer verbunden, so dass die Proben ohne Luftberührung, untersucht werden können. Der Basisdruck der Plasmakammer liegt bei 10^{-6} Pa.

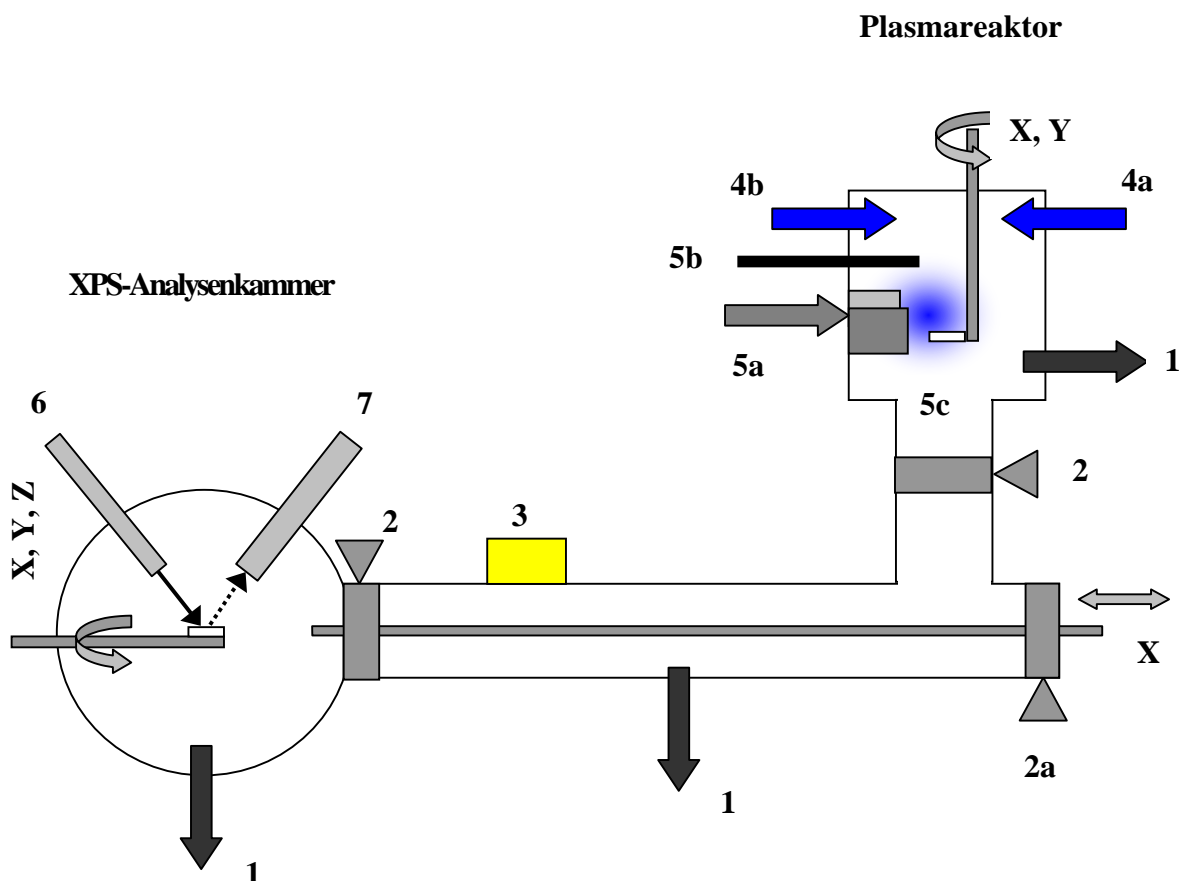


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Aufbaus des Plasmareaktors und der Verbindung zur XPS-Analysenkammer. Mit: **1** Pumpen, **2a** Probeneingang zur Schleuse, **2** Probendurchgang mit Ventil, **3** Sputter Gun, **4a** Einleitung von Styroldampf, mit Nadelventil zur Dosierung, **4b** Einleitung von gasförmigen Monomeren mit Gasflussregler, **5a** RF Einkopplung, **5b** Halterung für Alkalimetalldispenser, **5c** Substrathalter, **6** Röntgenröhre und **7** elektrostatischer Energieanalysator und Detektor.

Das Plasma wird mit Hilfe des HF-Generators CESAR und einem zugehörigen Anpassgerät VM1500 (beides: Dressler, Stolberg, D) erzeugt. Die Pulsfrequenz kann bei diesem Gerät zwischen 10 und 10^4 Hz gewählt werden und das Tastverhältnis kann

zwischen 0,1 und 0,9 variiert werden. Die Leistung kann zwischen 1 W und 550 W eingestellt werden. Die Plasma Impulse wurden über eine Aluminium-Elektrode in den Reaktor eingekoppelt. Eine zweite Aluminium-Elektrode dient als Masse.

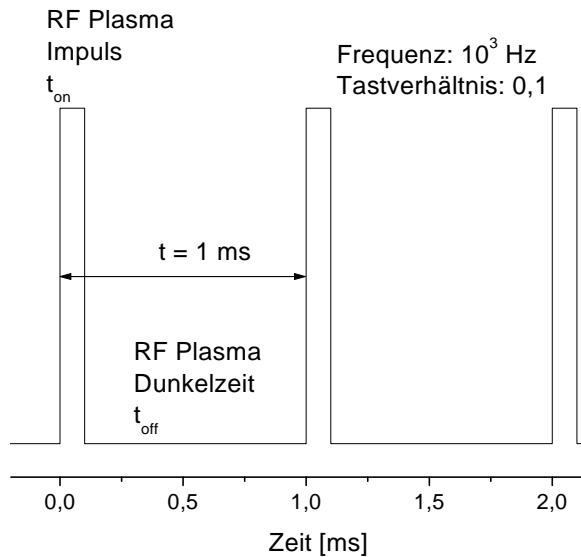


Abbildung 10: Schematische Darstellung der verwendeten HF-Plasma-Pulsfolge.

Die Frequenz des HF Plasmas beträgt 13,56 MHz. Die Pulsfrequenz liegt bei 10^3 Hz und das Tastverhältnis beträgt 0,1.

Man erreicht mit den in Abbildung 10 angegebenen Parametern ein sogenanntes „asymmetrisch gepulstes Plasma“ mit kurzen Plasma-Impulsen $t_{on} = 0,1$ ms und längeren Dunkelzeiten $t_{off} = 0,9$ ms. Die Plasma-Impulse werden vom HF-Generator in der in Abbildung 11 schematisch dargestellten Rechteckform erzeugt. Aufgrund von Einschwing- und Abklingphasen des Plasmas entstehen abgerundete, wellenförmige Pulsformen [III.1]. Die in dieser Arbeit angegebene Leistung $W_{effektiv}$ wurden nach der Formel 7 (Kapitel 2) berechnet. Wenn keine anderen Angaben gemacht werden, wurden Acetylen, 1,3-Butadien und Ethylen bei $4 W_{effektiv}$ polymerisiert. Das Monomer Styrol wurde bei $3 W_{effektiv}$ abgeschieden (die Energie konnte etwas niedriger gewählt werden, da die Abscheiderate größer ist).

3.2. Die Monomere

Acetylen, Ethylen und 1,3-Butadien

Die Plasmapolymerisation der Monomere Acetylen, Ethylen und 1,3-Butadien wurde bei einem Gasfluss von 20 sccm bis 21 sccm durchgeführt, so dass sich ein konstanter Druck von 8 Pa in der Plasmakammer einstellte. Der Gasfluss wurde mit Hilfe eines elastomergedichteten Gasflussreglers Modell 1179 und eines mikroprozessorgesteuerten Mehrkanalsteuergerätes des Typs 647 (beides: MKS Instruments, München, D) kontrolliert und geregelt [III.2]. Die Reinheit der Gase Acetylen (Messer-Griesheim AG, Berlin, D),

Ethylen (Linde AG, Berlin, D) und 1,3-Butadien (Messer-Griessheim AG, Berlin) war jeweils besser als 99,5%. Das Acetylen war in Aceton stabilisiert, was zu geringem Sauerstoffgehalt in den entsprechenden Schichten führte.

Styrol

Zur Plasmapolymerisation wurde 99%iges Styrol (Styrol zur Synthese, Merck-Schuchhardt, München, D) eingesetzt. Das flüssige Monomer wurde anfänglich mittels eines beheizbaren Dampfflussreglers Modell 1152C (MKS Instruments, München, D), welches vom Hersteller auf Styrol kalibriert worden war, bei einem konstanten Fluss von 20 sccm dosiert. Zur Steuerung des Dampfflussreglers wurde ebenfalls das Mehrkanalgerät Typ 647 eingesetzt. Wegen apparativer Schwierigkeiten wurde das Styrol beim überwiegenden Teil der vorgestellten Ergebnisse mit Hilfe eines Nadelventils eingelassen, so dass sich ein Druck von 8 Pa im Plasmareaktor einstellte. Das flüssige Monomer wurde in beiden Fällen in einem Rundkolben mittels Wasserbad auf 50°C erhitzt und über eine auf 60°C temperierte Edelstahlleitung in den Reaktor eingeleitet.

3.3. Metalldotierung der Plasmapolymere

Zur Dotierung der Plasmapolymerschichten wurden Alkalimetalldispenser der Firma SAES Getters (Milano, I) eingesetzt. Alkalimetalldispenser sind kleine Alkalimetallquellen, die normalerweise zur Herstellung von photosensitiven Oberflächen von Photokathoden eingesetzt werden. Sie bestehen aus wasserfreien Alkalimetallsalzen der Chromsäure mit der allgemeinen Formel Me_2CrO_4 und dem Reduktionsmittel „St 101“ (Zr 84% - Al 16%), das zusätzlich kontaminierende Gase irreversibel absorbiert. Die Reaktionsmischung befindet sich in einem trapezoiden Metallgehäuse (Abbildung 12). Die Dispenser ermöglichen:

- Die Abscheidung reiner Alkalimetallfilme
- Eine reproduzierbare Kontrolle der Metallabscheidung mittels Stromfluss
- Einsetzbarkeit im Ultrahochvakuum

Um den Alkalimetalldampf freizusetzen, wurde jeder Dispenser mit Hilfe eines Stromes von 8 Ampere erhitzt. Dabei wurden Temperaturen zwischen 550°C und 850°C erreicht. Es wurden entweder zwei „17 FT“ Dispenser parallel geschaltet oder fünf „12 FT“ Dispenser (siehe Tabelle 4 und Abbildung 12) in Reihe betrieben, um hinreichend große Mengen des Metalls abzuscheiden.

Die Reihenschaltung musste aufgrund der Leistungsbegrenzung der programmierbaren Stromquelle (Modell TSX1820P, Thurlby-Thandar, Huntingdon/Cambridgeshire, UK) und der Vakuumdurchführung gewählt werden.

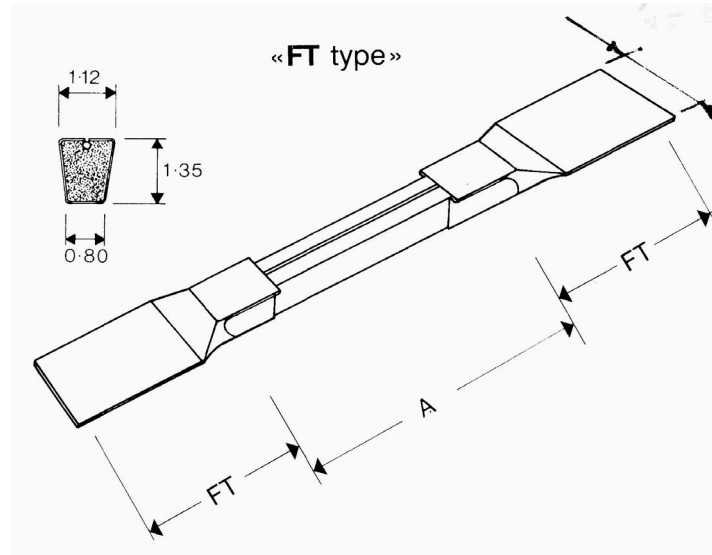


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Alkalimetalldispensers. In der großen Teildarstellung ist die Gesamtansicht gezeigt, während die kleine Teildarstellung den aktiven Teil und die Öffnung in der Seitenansicht darstellt. Die Öffnung ist mit einem dünnen Draht verschlossen. Mit: A Aktivlänge und FT Endstücklänge (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Daten der verwendeten Alkalimetalldispenser:

	Lithium Li/NF/12FT10+10	Natrium Na/NF/17FT10+10	Kalium K/NF/17FT10+10
Aktivlänge A [mm]	12	17	17
Endstücklänge FT [mm]	10	10	10
Metallgehalt [mg]	0,8	2,4	4,1
Aktivierungsstrom [Amp]	8	8	8
Standzeit [min]	20	20	20

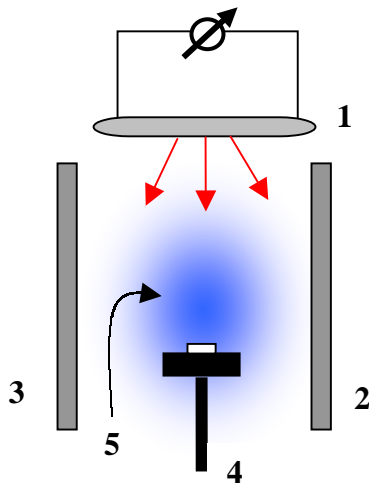


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Metall-dotierung.

Mit: *1 Alkalimetalldispenser, 2 Aluminium-HF-Elektrode, 3 Aluminium-Masse-Elektrode, 4 Probenhalter mit Substrat und 5 Plasma.*

3.4. Allgemeine experimentelle Angaben

Als Substrate für die Abscheidung werden Siliziumscheiben der Größe 10 mm x 10 mm (NEXAFS), metallbeschichtete Siliziumscheiben (FTIR) der Größe 10 mm x 10 mm oder Gold-Elektroden (siehe Kapitel 4) verwendet. Die Plasmapolymere aus den Monomeren Acetylen, 1,3-Butadien und Ethylen werden in Dicken von 10 nm bis 50 nm als unlösliche Schichten abgeschieden. Die in Lösungsmitteln wie Aceton, Ethanol oder Cyclohexan gut löslichen Filme des plasmapolymersierten Styrols erreichen Schichtdicken bis 200 nm. Alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Plasmapolymere sind transparente Filme, die aufgrund von Interferenzerscheinungen je nach Schichtdicke und Blickwinkel unterschiedlich gefärbt erscheinen.